

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-272945

(43)Date of publication of application : 21.10.1997

(51)Int.Cl.

C22C 23/02

B22D 17/00

C22C 1/02

C22C 1/02

(21)Application number : 08-082832

(71)Applicant : MAZDA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 04.04.1996

(72)Inventor : SAKAMOTO KAZUO

YAMAMOTO YUKIO

SAKATE NOBUO

HIRAHARA SHOJI

(54) HEAT RESISTANT MAGNESIUM ALLOY MOLDED MEMBER, HEAT RESISTANT MAGNESIUM ALLOY USED FOR THE MOLDING AND MOLDING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a heat resistant Mg alloy molded member excellent in moldability and extensibility while its creep resistance is secured, in an Mg-Al-Ca-Mn alloy, by specifying its compsn. and regulating the ratio of Ca/Al to a specified value or below.

SOLUTION: An Mg alloy having a compsn. contg., by weight, 2 to 6% Al, 0.5 to 4% Ca, and the balance Mg, and in which the ratio of Ca/Al is regulated to ≤ 0.8 is subjected to half-melting injection molding at a liquids temp. or below in which solid phases and liq. phases are coexistent. In this way, the heat resistant Mg alloy molded member such as automobile transmission parts or engine parts excellent in creep resistance can be obt'd. Al is required by $\geq 2\%$, but, in the case of $>6\%$, its elongation deteriorates even if the half-melting injection molding is executed. Ca is added for increasing its high temp. strength tending toward reduction accompanying the addition of Mg to Al, but, for preventing the reduction of its moldability and the elongation of the molded member, the ratio of Ca/Al is required to be suppressed to ≤ 0.8 . Moreover, $\leq 0.15\%$ Sr is preferably added as a refining agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3415987

[Date of registration] 04.04.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-272945

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|---------|
| C 2 2 C 23/02 | | | C 2 2 C 23/02 | |
| B 2 2 D 17/00 | | | B 2 2 D 17/00 | Z |
| C 2 2 C 1/02 | 5 0 1 | | C 2 2 C 1/02 | 5 0 1 B |
| | 5 0 3 | | | 5 0 3 L |

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-82832

(22) 出願日 平成8年(1996)4月4日

(71) 出願人 000003137

マツダ株式会社

広島県安芸郡府中町新地3番1号

(72) 発明者 坂本 和夫

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72) 発明者 山本 幸男

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(72) 発明者 坂手 宣夫

広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

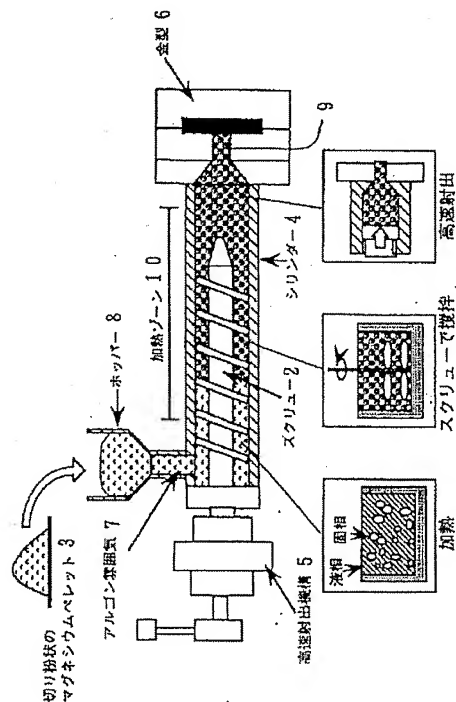
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱マグネシウム合金成形部材、その成形に用いる耐熱マグネシウム合金および該成形方法

(57) 【要約】

【課題】 耐クリープ特性を確保しつつ、特に成形性、伸び率に優れる耐熱マグネシウム合金成形部材、その成形方法およびそれに用いる合金組成を提供すること。

【解決手段】 アルミニウム2～6重量%及びカルシウム0.5～4重量%を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなり、Ca/Al比が0.8、好ましくは0.6以下のマグネシウム合金を液相線温度以下で半溶融射出成形する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム2～6重量%及びカルシウム0.5～4重量%を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなり、Ca/A1比が0.8以下のマグネシウム合金から成形された成形部材であり、耐クリープ性に優れた耐熱マグネシウム合金成形部材。

【請求項2】 Ca/A1比が0.6以下で、試験温度150℃、試験荷重50MPaでの最小クリープ速度 4×10^{-10} /S以下の耐クリープ性を有する請求項1記載の耐熱マグネシウム合金成形部材。

【請求項3】 マグネシウム合金が更に0.15重量%以下のSrを含有する請求項1または2に記載の耐熱マグネシウム合金成形部材。

【請求項4】 平均結晶粒径が30μm以下である請求項1ないし3のいずれかに記載の耐熱マグネシウム合金成形部材。

【請求項5】 成形部品が自動車用トランスミッション部品またはエンジン部品である請求項1ないし4のいずれかに記載の耐熱マグネシウム合金成形部材。

【請求項6】 アルミニウム2～6重量%及びカルシウム0.5～4重量%を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなり、固相と液相が混在する液相線以下の温度での半溶融射出成形によって優れた耐クリープ性が得られる耐熱マグネシウム合金。

【請求項7】 マグネシウム合金が更に0.15重量%以下のSrを含有する請求項6に記載の耐熱マグネシウム合金。

【請求項8】 Ca/A1比が0.8以下である請求項6または7に記載の耐熱マグネシウム合金。

【請求項9】 Ca/A1比が0.6以下である請求項8に記載の耐熱マグネシウム合金。

【請求項10】 内部歪みを導入した金属粒またはベレット形態である請求項6ないし9のいずれかに記載の耐熱マグネシウム合金。

【請求項11】 請求項6ないし10のいずれかに記載のマグネシウム合金を固相と液相の混在する液相線温度以下で半溶融射出成形することを特徴とする耐クリープ性に優れた耐熱マグネシウム合金成形部材の成形方法。

【請求項12】 半溶融射出成形を行う際、半溶融状態時の固相率が30%以下である請求項11記載の耐熱マグネシウム合金部材の成形方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は耐クリープ性を確保しつつ、特に成形性、伸び性に優れた耐熱マグネシウム合金成形部材、その成形に用いる耐熱マグネシウム合金およびその成形方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 マグネシウム合金は現在実用化されている金属材料の中でも最も低密度であり、今後の自動車用

軽量材として強く期待されている。現在最も一般的に用いられているマグネシウム合金はMg-A1-Zn-Mn系合金（例えばAZ91D合金）であり、室温強度が高く、耐食性も良好であるため、自動車用トランスミッションケース、シリンダヘッドカバーなどに適用されている。しかしながら、120℃を越える温度域では強度特性が低下し始め、特に耐クリープ性が劣るという欠点があり、実部品レベルではネジ締結部の座面がへたるなどの問題に繋がる。

10 【0003】 他方、耐熱性を改善した合金としてはMg-A1-Si系のAS41マグネシウム合金が使用されている。しかしながら、耐クリープ性に関しては上記AZ91Dよりも良好であるが、使用温度が150℃近傍では不十分な特性となり、しかも室温、高温とも引張強度特性が低いと、要求強度を確保するには厚肉とせざるを得ず、マグネシウムの軽量化効果が減少するという問題が生ずる。

20 【0004】 その他、耐熱性を改善した合金として銀や希土類元素などを添加したQE22などの合金があるが、高価であり、铸造性の点でダイキャストには適さないなどの欠点がある。

【0005】 そのため、新たに高温強度に優れた、Mg-A1-Ca-Mn系合金（特開平6-25790号）が提案されるに至った。ここでは、特にCa/A1の比を0.7、好ましくは0.75以上にするとマグネシウム合金中に晶出する析出物の組織形態が変化し、Mg-Ca化合物が晶出して優れた高温強度特性を示すようになるとしている。

【0006】

30 【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、Ca/A1比の高いマグネシウム合金ではダイキャストにおいて部材を成形しようとする場合、熱間割れが発生しやすく、溶湯温度が高いと金型への焼付きが発生しやすいなどの問題を残している。本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑み、自動車などのエンジン部品等に適する物性、特に耐クリープ性を確保しつつ、成形性、伸び性に優れた耐熱マグネシウム合金成形部材を提供することを第1の目的とする。本発明の第2の目的は汎用されるダイキャストに代え、上記耐熱マグネシウム合金成形部材の適切な成形方法を提供することにある。更に、本発明の第3の目的は上記耐クリープ性を確保しつつ、成形性、伸び性に優れた耐熱マグネシウム合金成形部材を製造するに適する合金組成を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の課題を解決するために種々検討を重ねた結果、A1-Ca系マグネシウム合金ではダイキャスト法に代え、固相と液相が混在した状態で射出成形を行う半溶融成形法を適用すると、金型の焼付きを防止できると同時に、成形される部材に優れた強度を付与することができることを

見出ししたが、その固相と液相が混在した状態を維持するためにはアルミニウムの添加量を極力増大することが必要となる。他方、アルミニウムはマグネシウムに固溶し、時効硬化性を示し、合金の機械的性質を高めるために添加するが、マグネシウムへのアルミニウムの添加に伴い、低下する傾向にある高温強度を増強するためにCa/A1比を0.7以上に保持するようにカルシウムを添加することが推奨されている(特開平6-25790号)。しかしながら、このカルシウム量が多いと、成形時に鑄造割れ及び金型への焼き付きが発生し易い上、Mg-Ca系化合物が多量に晶出するため、成形物の伸びが低下する傾向があり、むしろCa/A1比を0.8以下にする必要があることを見出した。

【0008】そこで、本発明は、上記両者の知見に基づき、アルミニウム2~6重量%及びカルシウム0.5~4重量%を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物からなり、Ca/A1比が0.8以下のマグネシウム合金から成形された成形部材であり、耐クリープ性を確保しつつ、成形性、伸び性に優れたマグネシウム合金成形部材を提供することにある。一般に、マグネシウム合金ではマグネシウムに固溶し、時効硬化性を示し、合金の機械的性質を高めるためにアルミニウム2~10重量%を添加するのが好ましいとされている。これに対し、本発明ではアルミニウムは2重量%以上添加される必要があるが、6重量%を越えると、半溶融射出成形を行っても伸びが低下する。そのため、半溶融射出成形を行いつつ所期の効果を達成するため、6重量%以下に制限される。他方、カルシウムはマグネシウムへのアルミニウムの添加に伴い、低下する傾向にある高温強度を増強するために添加されるが、成形性と成形部材の伸びを低下しないようにCa/A1比を0.8以下に押さえる必要があり、しかも0.5~4重量%に制限される。

【0009】ストロンチウムはマグネシウムの鑄造において微細化剤として使用されるが、本発明に係る半溶融射出成形法においても固相の微細化効果を発揮することができるので、添加するのが好ましい。添加量は0.15重量%以下が適当である。

【0010】上記成形部材は結晶粒径が30 μ m以下で引張強度180MPa(298°K:図9参照)以上であり、しかも試験温度150°C、試験荷重50MPaでの最小クリープ速度 4×10^{-10} /S以下である優れた耐クリープ性を示す(JIS Z 2271「金属材料の引張クリープ試験方法」による)。したがって、自動車用トランスミッション部品またはエンジン部品に適する。特に、Ca/A1比が0.6以下である場合は耐クリープ性に優れる。

【0011】また、本発明では、上記マグネシウム合金成形部材の成形に用いる合金素材として、アルミニウム2~6重量%及びカルシウム0.5~4重量%を含有し、残部がマグネシウムと不可避の不純物、好ましくは

更に0.15重量%以下のSrを含有してなり、要すれば、Ca/A1比が0.8以下、好ましくはCa/A1比が0.6以下に調整された、半溶融射出成形によって優れた耐クリープ性を確保しつつ、成形性、伸び性に優れた耐熱マグネシウム合金を提供しようとするものである。

【0012】特に、合金素材としては、半溶融射出成形法で成形する場合、内部歪みを導入した金属粒またはベレット形態であるのが結晶微細化に有効であることが見出しされている(図10参照)。その加工法としては切削加工がコスト的に有利である。

【0013】さらに、ダイキャスト法に代え、固相と液相が混在した状態で射出成形を行う半溶融射出成形法を適用とする場合、ダイキャスト法より低温の液相線以下の温度で実施することができる。したがって、本発明は上記記載のマグネシウム合金を液相線温度以下の固相と液相の混在する状態で半溶融成形することの特徴とする耐クリープ性を確保しつつ、成形性、伸び性に優れた耐熱マグネシウム合金部材の成形方法を提供するものである。

【0014】ダイキャストは一般的に溶融温度上30~50°Cの溶湯温度で金型中に射出するのに対し、本発明の半溶融射出成形では液相線以下の温度で射出するため、少なくとも射出温度は30~60°C以上低下することになる。したがって、金型への焼き付きを防止できることになる。

【0015】そもそも半溶融からの凝固であるので凝固応力が小さくなることからこの方法を使用することにより熱間割れの発生を抑制することができると思われる。

【0016】特に、これらの防止および効果は半溶融成形法において固相率30%以下において流動長に及ばず影響が顕著となり(図8参照)、熱間割れの発生を抑制に効果的である。したがって、この半溶融成形を行う際、半溶融状態時の固相率が30%以下であるのが好ましい。一般に固相率が高いほど焼付きも凝固応力も有利と思われるが、本発明方法では固相率が高いと流動性が低下するため、充填性の低下や湯境いの発生が起こり易く、健全な成形部材を得ることが困難となる。

【0017】特にこれらの凝固組織の平均粒径が30 μ m以下の時、特に伸び値が大きく向上することが見出された。

【0018】上記マグネシウム合金が更に亜鉛、マンガ、ジルコニウム、及びケイ素からなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を2重量%以下、及び/又は希土類元素(例えば、イットリウム、ネオジウム、ランタン、セリウム、ミッシュメタル)4重量%以下を含有してもよい。これらはその上限以下で上記マグネシウム合金の強度または高温強度を有効に向上させるものである。

【0019】

【発明の実施の形態】図1に本発明に係る半熔融成形法に用いられる成形機1の全体構成を示す。本発明の成形方法では、図中のホッパー8に機械の切削等の方法で作製されたマグネシウム合金金属粒またはベレット（径3mm以上）の原料3を投入する。原料3はホッパー8からアルゴン雰囲気（図示せず）の通入口7を通してシリンダ4内に供給される。このシリンダ4内ではスクリー2によって原料3は前方に送られながら、加熱される。この加熱ゾーンを10で示す。加熱温度が略液相線ではマグネシウム合金原料3は熔融状態となるが、液相線以下の温度では図示したように固相と液相が混在した半熔融状態となる。また、半熔融状態にあるマグネシウム合金はスクリー2の回転攪拌により、図示のようにその剪断力が固相を細かく分断する。ここで、後方の高速射出機構5でス*

* クリー2を前方に押し出すと、半熔融状態で細かく固相が細断された溶湯が図示のようにノズル9より高速射出され、金型6内に充填されることになる。ここで、凝固まで金型内を加圧保持し、凝固後型を開き成形製品を取り出す。

【0020】実施例1～7及び比較例1～5

低周波炉に鉄ルツボを設置し、SF₆ガス1%（残はドライエア）を溶湯表面に流動させながら実施例および比較例の成分の合金を溶製した。これらの合金を板上に铸造し、フライス加工にて3～5mm径のベレットを製造し、これらを原料として上記成形機を用いて、半熔融成形を行った。

【0021】

【表1】

化学組成（重量%）

| | | Al | Ca | Si | Mn | Sr | Mg |
|------|-------------------|------|------|------|------|------|----|
| 実施例1 | Mg-3Al-2Ca | 2.98 | 2.05 | 0.30 | 0.25 | — | 残部 |
| 実施例2 | Mg-4Al-2Ca | 3.95 | 2.02 | 0.30 | 0.32 | — | ↑ |
| 実施例3 | Mg-4Al-3Ca | 4.02 | 3.06 | 0.25 | 0.28 | — | ↑ |
| 実施例4 | Mg-6Al-3Ca | 5.97 | 3.10 | 0.28 | 0.30 | — | ↑ |
| 実施例5 | Mg-4Al-2Ca-0.03Sr | 3.87 | 2.06 | 0.25 | 0.25 | 0.03 | ↑ |
| 実施例6 | Mg-4Al-2Ca-0.09Sr | 4.02 | 1.98 | 0.30 | 0.23 | 0.09 | ↑ |
| 実施例7 | Mg-4Al-2Ca-0.15Sr | 4.05 | 2.10 | 0.23 | 0.25 | 0.15 | ↑ |
| 比較例1 | ASTM A541相当 | 4.39 | — | 0.45 | 0.28 | — | ↑ |
| 比較例2 | Mg-9Al-0.5Ca | 8.70 | 0.49 | 0.90 | 0.21 | — | ↑ |
| 比較例3 | ASTM AZ91D相当 | 8.84 | — | 0.02 | 0.22 | — | ↑ |
| 比較例4 | Mg-4Al-4Ca | 4.02 | 3.96 | 0.32 | 0.32 | — | ↑ |
| 比較例5 | Mg-3Al-3Ca | 2.75 | 2.71 | 0.27 | 0.36 | — | ↑ |

【0022】半熔融成形は型締め力450tのマシンを用い、その条件は共に射出速度は金型ゲート部において50m/s、射出圧力約700kg/cm²であり、ノズル部の合金の温度を液相線以下の温度550～580℃に設定した。以上の成形条件にて、引張試験片（JIS4号試験片）を作成し、JIS Z 2271に基づく引張クリープ試験方法により150℃、50MPaでのクリープ特性を検討した。結果を図2に示す。本発明に係るマグネシウム合金は比較例3のAZ91Dより耐クリープ性に優れるとされたA541より耐クリープ特性に優れることが分かる。

【0023】また、インストロン引張試験機によりクロスヘッド速度10mm/分、測定温度25℃で破断強度と破断伸びを測定した。結果を表2に示す。アルミニウムが本発明の範囲2～6重量%を超える比較例2、アルミニウム及びカルシウムは本発明の範囲にあるが、Ca/Al比が0.8を超える比較例4に対し、アルミニウム2～6重量%、カルシウム0.5～4重量%を含有し、Ca/Al比が0.8以下の実施例は優れた伸びを示すことが分かる。

【0024】

【表2】

| | Al量 (重量%) | Ca量 (重量%) | 伸び (%) |
|------|--------------|--------------|-----------|
| 実施例2 | 3.95 | 2.02 | 6.7 |
| 実施例3 | 4.02 | 3.06 | 7.0 |
| 実施例4 | 5.97 | 3.10 | 5.2 |
| 比較例2 | 8.70 | 0.49 | 0.8 |
| 比較例4 | 4.02 | 3.96 | 1.2 |

【0025】そこで、実施例と比較例において、Ca/Al比率と上記伸びとの関係を図3に図示した。これからCa/Al比が0.8を越えると伸びが急激に低下することが分かる。そこで、Ca/Al比と最小クリープ歪速度との関係をみると、図6に示すように、Ca/Al比が0.6以下の場合（実施例2）にはより小さなクリープ歪速度となり、更に耐クリープ特性に優れることが分かる。

【0026】また、図4に示す試験用金型を用い、図示の湯流れを確保して半熔融成形を行うと、表3に示す結果が得られた。これよりCa/Al比率が1に近づくとき、铸造割れが円筒部上端オーバーフロー側に生ずるが、Ca/Alが0.8以下ではこのような铸造割れは一切発生しなかった。

【0027】

【表3】

| | Ca／Al 重量比 | 鑄造割れの有無 |
|------|-----------|---------|
| 実施例1 | 0.69 | 無し |
| 実施例2 | 0.51 | 無し |
| 実施例3 | 0.76 | 無し |
| 実施例4 | 0.52 | 無し |
| 比較例1 | 0.99 | 有り |
| 比較例5 | 0.99 | 有り |

【0028】一般に鑄造時の滞留時間が長くなると、固相径が急激に増大する（図5の実施例2）が、ストロンチウムを添加しておく、結晶微細化効果が働き、滞留時間による固相径の増大を抑制することができることが分かる。

【0029】実施例2の合金素材を用い、図7に示す湯流れ性評価用金型に半溶融成形温度を変化させて溶湯中の固相率を変化させ、図示の方向に溶湯を侵入させ、その湯流れ性を評価した。結果を図8に示す。この結果より固相率30%を越えると流動長が急激に降下する。この湯流れは成形部材の組織結晶粒径に影響を与えるので、半溶融成形法では固相率30%以下の状態で成形するのが好ましいことが分かる。

【0030】半溶融成形ではマグネシウム合金素材を金属粒またはペレットの形態にして使用するが、この金属粒は内部に切削加工などで加工歪を与えておくと、加熱後しばらくした後再結晶粒の核を生成し、固相径を増大していくので、加工歪のない金属粒を用いる場合と加工歪を有する金属粒を比較すると、図10に示すように固相の成長速度が異なり、成形部材の結晶粒径の微細化には後者のほうが優れていることが理解できる。

【0031】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば、Mg-Al-Ca系耐熱マグネシウム合金部材においてCa／Al比を制御して高温における耐クリープ特性に優れた成形部材を得ることができるので、クラッチピストンおよびクラッチドラムなどの自動車用トランスミッション部品およびロッカーアームなどのエンジン部品を軽量マグネシウム合金で製造して十分な耐久性を持たせることができる。また、本発明では、液相線以下の温度で半溶融成形することにより、従来ダイキャスト法で熱間割れや金型への焼付きの課題を解決しつつ、従来法と同等またはそれ以上の常温および高温強度並び

に伸びを保持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る半溶融成形法及び射出成形法に用いられる成形機の構成を示す概要図。

【図2】各種マグネシウム合金成形部材のクリープ特性を比較するためのグラフである。

【図3】各種マグネシウム合金成形部材のCa／Al比と室温伸びの関係を示すグラフである。

【図4】鑄造割れ試験用金型を示す概略図である。

【図5】固相径と滞留時間との関係を示すグラフである。

【図6】各種マグネシウム合金成形部材の最小クリープ歪速度を示すグラフである。

【図7】各種マグネシウム合金の湯流れ性評価用金型を示す概要図である。

【図8】図7の金型を使用して測定した実施例2の合金組成における固相率と流動長との関係を示すグラフである。

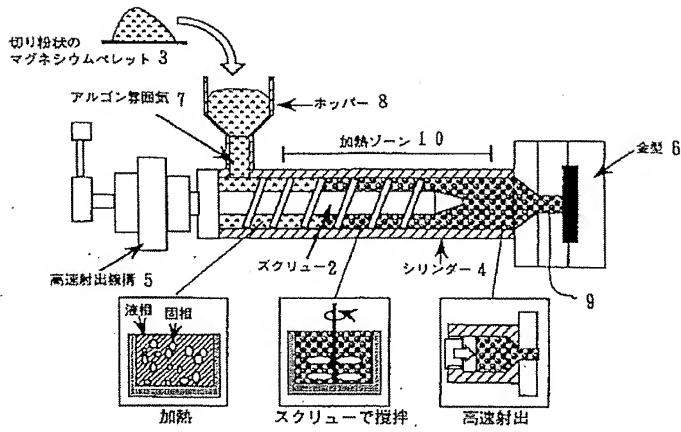
【図9】実施例3の合金組成から成形された部材の平均結晶粒径と引張強度との関係を示すグラフである。

【図10】加工歪のない金属粒と加工歪のある金属粒を使用した場合の固相成長段階を示す模式図である。

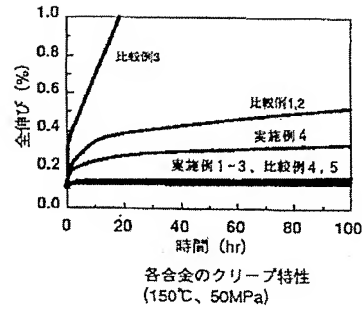
【符号の説明】

- 1…射出成形機
- 2…スクリュー
- 3…原料ペレット
- 4…シリンダー
- 5…高速射出機構
- 6…金型
- 7…シリンダーへの材料通入路
- 8…ホッパ
- 9…ノズル
- 10…加熱ゾーン

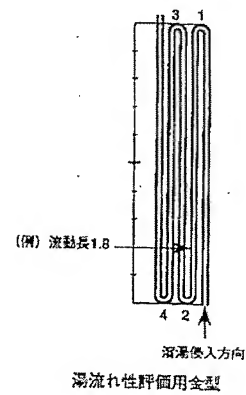
【図1】



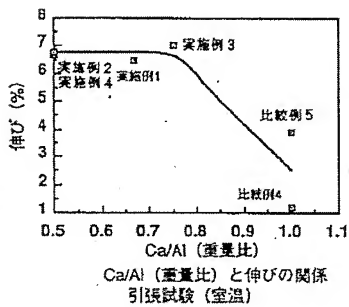
【図2】



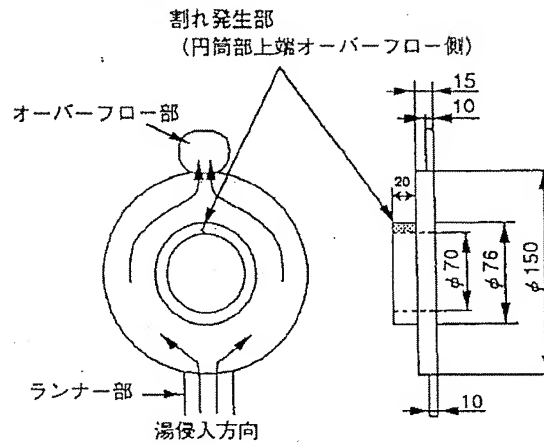
【図7】



【図3】

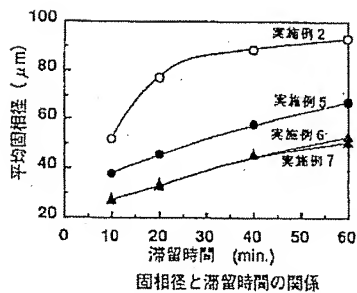


【図4】

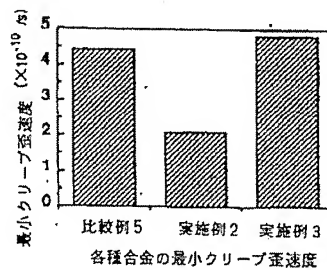


鋳造割れ試験用金型

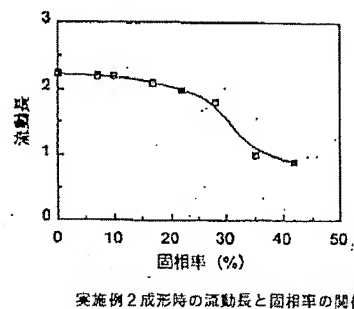
【図5】



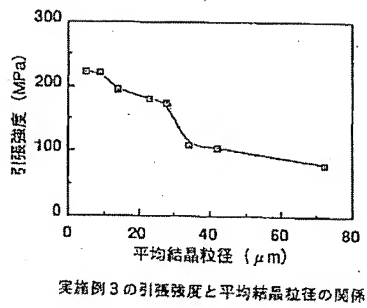
【図6】



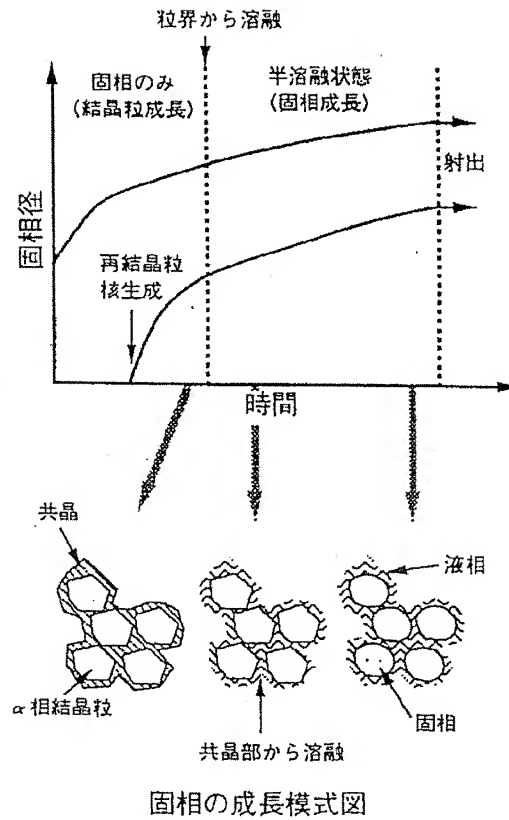
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 平原 庄司
 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ
 株式会社内